

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011809271

WPI Acc No: 1998-226181/ **199820**

Related WPI Acc No: 1998-212844

XRAM Acc No: C98-071124

XRPX Acc No: N98-179665

Polyester resin for electrophotographic toner - having specified content of tetrahydro-furan - insoluble components

Patent Assignee: TOMOEGAWA SEISHISHO KK (TOMO); TOMOEGAWA PAPER CO LTD (TOMO)

Inventor: NAKAYAMA K; OKUTANI H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10069126	A	19980310	JP 97116555	A	19970418	199820 B
US 5902709	A	19990511	US 97842423	A	19970424	199926
JP 3133015	B2	20010205	JP 97116555	A	19970418	200110

Priority Applications (No Type Date): JP 96130690 A 19960426; JP 96238690 A 19960822

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10069126	A	7	G03G-009/087	
US 5902709	A		C08G-063/20	
JP 3133015	B2	7	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 10069126

Abstract (Basic): JP 10069126 A

A polyester(PE) resin for toner contains 5 wt. % or less of tetrahydrofuran(THF)-insoluble components. The distribution of the THF-soluble components comprises 1-10 wt. % (M1) compound having ultra high molecular wt.(MW) of 1,000,000 or more, 10-20 wt. % of (M2) compound having MW of 100,000 or more, W1 of (M3) compound having less than 10000 and W2 of (M4) compound having middle MW of 10,000-100,000, where W1 > W2.

USE - The resin is suitable as an electrophotographic toner. The toner is suitable for a copying machine or printer.

ADVANTAGE - The toner has low-temperature fixing properties and good anti-offsetting properties.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-69126

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/087
C 0 8 G 63/12

識別記号 庁内整理番号

F I
G 0 3 G 9/08
C 0 8 G 63/12

技術表示箇所

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全7頁)

(21)出願番号	特願平9-116555	(71)出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成9年(1997)4月18日	(72)発明者	中山 幸治 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-130690	(72)発明者	奥谷 晴夫 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
(32)優先日	平8(1996)4月26日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 トナー用ポリエステル樹脂とその製造方法およびそれを用いた電子写真用トナー

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、低い定着温度で定着することができ、オフセット性においても実用上なんら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにある。

【構成】 THF不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において 1×10^6 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 1×10^6 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合をW₁、 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合をW₂としたときにW₁ > W₂なる分布を有するトナー用ポリエステル樹脂とその製造方法および該樹脂を用いた電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 THF不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において 1×10^6 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 1×10^5 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合をW₁、 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合をW₂としたときにW₁>W₂なる分布を有することを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】 W₁>W₂の関係がW₁/W₂=1.3~3.5であることを特徴とする請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項3】 1×10^3 以上 1×10^4 以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価と水酸基価の合計が100KOHmg/g以下の線状ポリエステル樹脂を加熱溶融させた後、3倍以上の多価カルボン酸成分および3倍以上の多価アルコール成分から選択された1種以上とジオール成分およびジカルボン酸成分から選択された1種以上とを混合して重縮合反応させ、THF不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において1×10⁶以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 1×10^5 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合をW₁、 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合をW₂としたときにW₁>W₂なる分布を有するポリエステル樹脂を合成することを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項4】 W₁>W₂の関係がW₁/W₂=1.3~3.5であることを特徴とする請求項3記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項5】 THF不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において 1×10^5 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 1×10^5 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合をW₁、 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合をW₂としたときにW₁>W₂なる分布を有するトナー用ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項6】 W₁>W₂の関係がW₁/W₂=1.3~3.5であることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナー。

【請求項7】 溶融開始温度が60℃以上105℃以下であることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナー。

【請求項8】 軟化点と溶融開始温度の差が15℃以上45℃以下であることを特徴とする請求項5記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真用トナーに関し、特に熱ロール定着を採用している複写機又はプリンタ用の電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた複写機及びプリンタはその普及が広まるにつれて、家庭への普及及び複写機又はプリンタの多機能化を主な目的とした低エネルギー化（消費電力の削減）、印刷機と複写機との境に位置するいわゆるグレイエリアへの普及を目的とした高速化、あるいは機械コストを下げるための定着ロールの簡素化のための低ロール圧力化が望まれており、また、複写機の高級化にともない両面コピー機能や原稿自動送り装置の搭載された複写機が広く普及されてきたため、複写機及びプリンタに使用される電子写真用トナーには定着温度が低く、耐オフセット性が優れて、且つ両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止するため転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーが要求されている。

【0003】上記の要求に対して従来技術では、下記のように結着樹脂の分子量や分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。具体的には、結着樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする試みがなされている。しかしながら、従来から広く用いられているスチレンアクリル系樹脂では低分子量化することによりトナー自体が脆くなり、現像機中のストレスによりトナーが粉碎され、粒度分布の変化を招いたり、キャリアまたは現像スリーブに融着するなどして長期の複写においては帶電特性の変化による画質劣化が避けられなかった。また、両面コピー時の汚れや、原稿自動送り装置における汚れが発生していた。一方、ポリエステル樹脂では低分子量化することにより、融点は低下したが同時に粘度も低下したため定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じていた。このオフセット現象を防ぐため、ポリエステル樹脂の分子量分布を広くするために、架橋構造を導入することが行なわれていた。しかしながら、この方法に於いては架橋により分子量分布は広がり、オフセット減少は防止できるものの、全体の分子量も大きくなり、低温定着性が悪化する問題があった。したがって、定着性を充分に持たせるためには、樹脂のガラス転移温度（T_g）を下げざるを得ず、トナーとしたときの保存性を損なうことが避けられなかった。このように従来技術では耐オフセット性、保存性を満足しながら、低温定着性を達成することができなかつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は低い定着温度で定着することができ、オフセット性においても実用上なんら問題を発生せず、転写紙への定着強度の優れた電子写真用トナーを提供することにあり、更にこのようなトナーが得られるトナー用ポリエス

テル樹脂とその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、THF不溶分が5重量%以下であり、かつTHF可溶分の分子量において 1×10^6 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下であり、 1×10^5 以上の高分子量体の割合が10重量%以上20重量%以下であり、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合を W_1 、 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合を W_2 としたときに $W_1 > W_2$ なる分布を有することを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂とその製造方法およびそれを含有した電子写真用トナーである。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のトナー用ポリエステル樹脂は架橋剤である3価以上の多価カルボン酸成分および3価以上の多価アルコール成分から選択された1種以上を混合して得られる分岐型ポリエステル樹脂であって、架橋によるゲル分(=溶剤不溶分)を極力発生させないように合成した樹脂である。すなわち溶剤であるテトラヒドロフラン(以下THFという)不溶分が5重量%以下となるように調製することを特徴とする。THF不溶分が5重量%より多いと、トナーとした場合にトナーの溶融粘度が上がりすぎ低温での定着強度が悪化する。THF不溶分が全くないすなわち0重量%であることが低温定着性を良好にするためには最も好ましい。THF不溶分は、THF 50m1中に樹脂0.5gを投入し、60°Cで3時間加熱溶解し、不溶樹脂分をフィルター(セライト#545)を敷き詰めたガラスフィルターでろ過し、真空乾燥機で80°Cで乾燥する。乾燥した樹脂の重量 W_d (g)とすると、不溶分(重量%) = $W_d / 0.5 \times 100$ で計算した値を言う。

【0007】本発明のトナー用ポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと言う)によって測定されるクロマトグラムにて 1×10^6 以上の超高分子量体の割合が1重量%以上10重量%以下である。1重量%未満であると熱ロール定着の場合、高温オフセットが発生し、10重量%を越えるとトナーの溶融粘度が上がりすぎ、低温での定着強度が悪化する。また、 1×10^5 以上の高分子量体の割合は10重量%以上20重量%以下であり、10重量%未満であるとやはり高温オフセットが発生し、20重量%を越えるとトナーの溶融粘度が上がりすぎ、低温での定着強度が悪化する。さらに、 1×10^4 未満の領域の低分子量体の割合を W_1 、 1×10^4 以上 1×10^5 未満の中分子量体の割合を W_2 としたときに $W_1 > W_2$ なる分布を有する。低分子量体 W_1 の割合が中分子量体 W_2 と同等もしくは少ない場合、すなわち $W_1 \leq W_2$ であると溶融開始温度が高くなり、低温での定着性が悪化する。また、低分子量体の割合が多いほど低温定着性が良好となるが、中分子量体が極端に少なくなると樹脂の強度が弱くなり、トナーとした場合に現像機内で粉

碎され、超微粉トナーが増加することにより現像剤の寿命が短くなったり、現像スリーブ、感光体などへのトナー融着により、現像デバイスの寿命を短くするので $W_1 / W_2 = 1.3 \sim 3.5$ の範囲であることが好ましい。 W_1 / W_2 が1.3より小さいと低温での定着強度が十分得られにくく、3.5より大きいと高温オフセットが悪くなり、また現像剤の寿命が短くなりやすいので好ましくない。さらに低温定着性を良好にするためには $W_1 / W_2 = 1.9 \sim 3.5$ であることが最も好ましい。なお、本発明において前記トナー用樹脂の分子量分布は、前記THF不溶分を抽出する際に得られた樹脂が溶解された50m1のTHF液をそのまま測定に使用すればよく、GPCによって次の条件で測定された値である。また、前記各分子量の割合はGPCで得られたクロマトグラムの結果を解析し、各分子量の範囲における積分値から算出するものである。GPCの測定は、温度25°Cにおいて溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1m1の流速で流し、濃度0.4g r/d1のテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として8mg注入し測定する。又、試料の分子量測定にあたっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。又、本測定にあたり、測定の信頼性は上述の測定条件で行ったNBS706ポリスチレン標準試料($M_w = 2.8 \times 10^4$, $M_n = 1.3 \times 10^4$, $M_w / M_n = 2.11$)の M_w / M_n が、 2.11 ± 0.10 となる事により確認得る。

【0008】次に本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法について説明する。本発明の前記トナー用ポリエステル樹脂は、 1×10^3 以上 1×10^4 以下の領域に分子量の極大値を有し、酸価と水酸基価の合計が100KOHmg/g以下の線状ポリエステル樹脂を加熱溶解させた後、3価以上の多価カルボン酸成分および3価以上の多価アルコール成分から選択された1種以上とジオール成分およびジカルボン酸成分から選択された1種以上とを混合して重縮合反応させポリエステル樹脂を合成することにより得ることができる。

【0009】具体的にはまず、ジオール成分とジカルボン酸成分から構成されるモノマーを用いて、第1段目の重縮合反応により、 1×10^3 以上 1×10^4 以下の分子量の領域に極大値が入るように線状ポリエステル樹脂を合成し、一旦、常温で冷却する。この場合、線状ポリエステル樹脂の分子量の極大値が 1×10^3 未満では、ガラス転移温度が低くなり、その後の架橋樹脂合成後のガラス転移温度も低下するため保存性が悪くなる。一方、 1×10^4 を越えて存在すると架橋樹脂合成後の分子量が高くなりすぎて、トナー用樹脂のTHF可溶分の分子量において、 1×10^6 以上の超高分子量体の割合が10重量%を越えたり、 1×10^6 以上の高分子量体の割

合が20重量%を越えたり、 $W_1 > W_2$ の関係を満足できなくなる可能性が高く、最終的なトナーの溶融開始温度が105°Cを越えるため、定着ロールによってトナーが十分に溶融せず、低温定着性が悪化する。また、線状ポリエチル樹脂の酸価と水酸基価の合計は100KOH mg/g以下であることが必要である。酸価と水酸基価の合計すなわち線状ポリエチル樹脂の官能基数が多くて100KOH mg/gを越えて大きいと、その後の工程で得られる本発明のトナー用ポリエチル樹脂の全体の分子量が増大し、THF不溶分が大量に発生することにより、溶融粘度が上昇し、低温定着性が悪くなる。従って、本発明のトナー用ポリエチル樹脂の分子量を低く抑え、トナーの溶融開始温度を低くして低温定着性を良好に保つためには、前記線状ポリエチル樹脂の酸価と水酸基価の合計は100KOH mg/g以下、好ましくは60KOH mg/g以下が必要である。なお、酸価および水酸基価の測定はJIS K0070に示される方法で行うものである。

【0010】前記線状ポリエチル樹脂の合成に用いられるジオール成分とジカルボン酸成分としては次のものが例示される。ジオール成分としては、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノール、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール、ジエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、オクタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、スピログリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、ヒドロベンゾイン、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、ビス(ヒドロキシブチル)テレフタレート等が挙げられる。

【0011】また、ジカルボン酸成分としては、フマル酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、メサコニン酸、シトラコニン酸、グルタコニン酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジビン酸、ドデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-4,4-ジカルボン酸、2,3-ビペラジンジカルボン酸、イミノジカルボン酸、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸、ビペリジンジカルボン酸、N-フェニルビラゾールジカルボン酸、ビリジンジカルボン酸、カルバゾール-3,6-ジカルボン酸、9-メチルカルバゾール-3,6-ジカルボン酸、カルバゾール-3,6-ア,ア-ジケト酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2,5-ヒドロキシ-1,4-ベンゼンジン二酸、ケリダム酸、ビス(2-ヒドロキシ-3

-カルボキシフェニル)メタン等が例示され、更にこれらの酸無水物およびこれらの低級アルキルエチル等が使用できる。

【0012】次に本発明のトナー用ポリエチル樹脂は、前記第1段目の工程で得られた線状ポリエチル樹脂の80重量部から95重量部を180°C~230°Cの温度で再度加熱溶融した後、3価以上の多価カルボン酸成分および3価以上の多価アルコール成分から選択された1種以上の合わせて5重量部から20重量部とジオール成分およびジカルボン酸成分から選択された1種以上とを混合して、さらに第2段目の重縮合反応を進めることによって得ることができる。この2段階の重縮合プロセスをとることにより、3価以上の多価モノマーを使用しても分子量の増大が少ない、すなわち分子量を低く保つ本発明のトナー用ポリエチル樹脂を形成することができる。なお、この場合2段目の重縮合反応に用いるモノマー類は同時に短時間で投入することが分子量分布を目的の領域内にするために好ましい。

【0013】前記第2段目の重縮合反応に使用することができる3価以上の多価カルボン酸成分および3価以上の多価アルコール成分としては次のものが例示される。また、ジオール成分およびジカルボン酸成分としては前記線状ポリエチル樹脂で例示されたものがそのまま使用できる。すなわち、3価以上の多価カルボン酸成分としては、トリメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレンジカルボン酸、ビリジントリカルボン酸、ビリジン-2,3,4,6-テトラカルボン酸、1,2,7,8-テトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等が例示され、これらの酸無水物、およびこれらの低級アルキルエチル等が使用できる。また、3価以上の多価アルコール成分の例としては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールブロバン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0014】次に本発明の電子写真用トナーについて説明する。本発明の電子写真用トナーは前記トナー用ポリエチル樹脂の他に他の樹脂、着色剤、磁性体、また帯電制御剤、流動化剤などの特性改良剤が使用可能である。本発明の電子写真用トナーの製造方法は樹脂、着色剤、帯電制御剤等をあらかじめスーパー-ミキサーで混合する。次に混合した材料はバンパリーミキサー、ロールミル、ニーダー、エクストラーダー等を用いて溶融混練する。混練物はカッターミル、ハンマーミル等で粗粉碎され、その後ジェットミル等で微粉碎する。分级は風力

分級機等をもちいて所定の粒度分布に調製される。分級後のトナーは流動性調整のため外添剤等と混合し本発明の電子写真用トナーを得ることができる。

【0015】本発明の電子写真用トナーの結着樹脂としては本発明のトナー用ポリエスチル樹脂の他にスチレン系樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の樹脂を配合してもよい。

【0016】本発明の電子写真用トナーに用いられる着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリシイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート、ランプブラック、ローズベンガル、これらの混合物、その他を挙げることができる。これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

【0017】本発明の電子写真用トナーに用いられる磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形で結着樹脂中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

【0018】本発明の電子写真用トナーは、フェライト粉や鉄粉等より成るキャリアと混合されて二成分系現像剤とされる。また磁性体が含有されるときはキャリアと混合しないでそのまま一成分系現像剤として静電荷像の現像に使用されるか、あるいはキャリアと混合されて二成分系現像剤として使用してもよい。さらには非磁性一成分の現像方法にも適用可能である。

【0019】また、電子写真トナーの溶融特性としては、より低温での定着性を向上させるために、その溶融開始温度は60°C以上105°C以下が好ましい。溶融開始温度が60°C未満であると、トナーのブロッキング性が悪化し保存性に問題が生じる場合があり好ましくない。また、105°Cを越えると低温定着性が悪化するので好ましくない。また、充分な定着オフセット幅を持たせるために、高温での溶融粘度の低下が少ない方が好ましく、軟化点と溶融開始温度の差は15°C以上45°C以下であることが好ましい。15°C未満であると、定着オ

フセット幅（非オフセット温度幅）が狭くなり、45°Cを越えると、耐オフセット性は良好に維持できるが、低温定着性が悪化するので好ましくない。より低温定着性を良好にするためにはその溶融開始温度は60°C以上100°C以下が最も好ましい。

【0020】前記溶融開始温度とは下記測定機および測定条件におけるプランジャーの降下開始温度のことをさすこととする。また軟化点とはプランジャーの降下開始温度から降下終了温度までの中点の温度のことをさすこととする。

測定機：島津製作所製 高化式フローテスターCF-500

測定条件：

プランジャー：1 cm²

ダイの直径：1 mm

ダイの長さ：1 mm

荷重：20 Kgf

予熱温度：50~80°C

予熱時間：300 sec

昇温速度：6°C/min

【0021】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。なお、実施例において部とは重量部を示す。

＜実施例1＞ポリオキシエチレン化ビスフェノールA 316 g (1モル)とテレフタル酸 133 g (0.8モル)および触媒としてジブチル錫オキシド 0.005 g を攪拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら200°Cで加熱攪拌した。次に水の流出が終了した後、約1時間かけて230°Cまで昇温し、2時間加熱攪拌し、溶融状態で取り出し、一旦、常温で冷却して線状ポリエスチル樹脂(I)を得た。この線状ポリエスチル樹脂(I)のTgは65°C、溶融開始温度は87°C、軟化点は100°C、また分子量の極大値は6.1×10³、酸価10KOHmg/g、水酸基価50KOHmg/gであった。次に前記線状ポリエスチル樹脂(I) 100 gを攪拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱攪拌した。その後、ペンタエリスリトール6.4 gと1,1-2-ドデカンジカルボン酸6.0 g、ジブチル錫オキシド0.3 gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱攪拌し粘度が上昇し、モノマー投入直後の攪拌トルクの4倍にトルクが上昇した時点で反応を止め、本発明のトナー用ポリエスチル樹脂Aを得た。

＜実施例2＞実施例1の線状ポリエスチル樹脂(I) 100 gを攪拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱攪拌した。その後、ペンタエリスリトール5.3 gと1,1-2-ドデ

カンジカルボン酸5g、ジブチル錫オキシド0.3gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱搅拌し粘度が上昇し、モノマー投入直後の搅拌トルクの4倍にトルクが上昇した時点で反応を止め、本発明のトナー用ポリエステル樹脂Bを得た。

【0022】<実施例3>実施例1の線状ポリエステル樹脂(I)100gを搅拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱搅拌したその後、ペンタエリスリトール4.2gと1,12-ドデカンジカルボン酸4.0g、ジブチル錫オキシド0.3gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1.5時間加熱搅拌し粘度が上昇し、モノマー投入直後の搅拌トルクの4倍にトルクが上昇した時点で反応を止め、本発明のトナー用ポリエステル樹脂Cを得た。

<実施例4>実施例1の線状ポリエステル樹脂(I)100gを搅拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱搅拌したその後、ペンタエリスリトール3.7gと1,12-ドデカジカルボン酸3.5g、ジブチル錫オキシド0.3gを一括して投入し、200°Cに昇温して約2時間加熱搅拌し粘度が上昇し、モノマー投入直後の搅拌トルクの4倍にトルクが上昇した時点で反応を止め、本発明のトナー用ポリエステル樹脂Dを得た。

<実施例5>実施例1の線状ポリエステル樹脂(I)100gを搅拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱搅拌したその後、ブタンテトラカルボン酸3.5gとポリエチレングリコール(水酸基価55.8KOHmg/g、分子量200)10g、ジブチル錫オキシド0.3gを一括して投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱搅拌し粘度が上昇し、モノマー投入直後の搅拌トルクの4倍にトルクが上昇した時点で反応を止め、本発明のトナー用ポリエステル樹脂Eを得た。

【0023】<比較例1>ポリオキシエチレン化ビスフェノールA316g(1モル)、テレフタル酸133g(0.8モル)、ブタンテトラカルボン酸5.8g、ポリエチレングリコール(水酸基価55.8KOHmg/g、分子量200)10gおよび触媒としてジブチル錫オキシド0.5gを搅拌機、コンデンサーおよび窒素導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱搅拌した。

樹脂	97部
カーボンブラック	6.5部
(三義化学社製 商品名:MA-100)	2部
クロム含金属染料 (オリエント化学工業社製 商品名: S-34)	3部
ポリプロピレン (三洋化成工業社製 商品名: ビスコール330P)	

【0026】次に前記実施例及び比較例について次の定着特性の試験をおこなった。

入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら200°Cで加熱搅拌し、水の流出が終了した後、約1時間かけて230°Cまで昇温し、2時間加熱搅拌し、粘度が上昇し搅拌機に樹脂が巻き付いた時点で反応を止め、比較用のポリエステル樹脂Fを得た。

<比較例2>実施例1の線状ポリエステル樹脂(I)100gを搅拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱搅拌した後、ポリエチレングリコール(水酸基価55.8KOHmg/g、分子量200)10gを投入し、約1時間均一になるまで搅拌した。その後、ブタンテトラカルボン酸5.8gとジブチル錫オキシド0.3gを投入し、200°Cに昇温して約1時間加熱搅拌し粘度が上昇し、搅拌機に樹脂が巻き付いた時点で反応を止め、比較用のポリエステル樹脂Gを得た。

【0024】<比較例3>実施例1の線状ポリエステル樹脂(I)100gを搅拌機、コンデンサーおよび窒素導入官を備えた4つ口丸底フラスコに入れ、窒素ガス導入官から窒素ガスを導入しながら180°Cで1時間加熱搅拌したその後、ペンタエリスリトール3.7gと1,12-ドデカジカルボン酸3.5g、ジブチル錫オキシド0.3gを一括して投入し、200°Cに昇温して約2時間加熱搅拌し粘度が上昇し、モノマー投入直後の搅拌トルクの2倍にトルクが上昇した時点で反応を止め、比較用のポリエステル樹脂Hを得た。

<比較例4>実施例1の線状ポリエステル樹脂(I)のみを用いた。

【0025】次に前記各実施例のトナー用ポリエステル樹脂および比較用のポリエステル樹脂を前記の測定条件でTHF不溶分およびTHF可溶分の分子量を測定し、その結果を表1に示した。次に前記各実施例のトナー用ポリエステル樹脂および比較用のポリエステル樹脂と他の原料とを下記のような配合比にてスーパー・ミキサーで混合し、溶融混練後、粉碎分級して平均粒子径が11μmの粒子を得た後、疎水性シリカ(日本エロジル社製

商品名: R-972)0.3部をヘンシェルミキサーによって該粒子の表面に付着させ負帯電性の電子写真用トナーを得た。また、上記各電子写真用トナーのTg等の特性評価を行いその結果を表1に示した。

(1) 非オフセット温度領域および非オフセット温度幅まず、前記実施例及び比較例で得た各電子写真用トナー4部と樹脂被覆を施していないフェライトキャリア(パウダーテック社製商品名:FL-1020)96部とを混合して二成分系現像剤を作製した。次に該現像剤を使用して市販の複写機(シャープ社製商品名:SF-9800)にてA4の転写紙に縦2cm、横5cmの帯状の未定着画像を複数作製した。次に、表層がテフロンで形成された熱定着ロールと、表層がシリコーンゴムで形成された圧力定着ロールが対になって回転する定着機をロール圧力が1kg/cm²及びロールスピードが200mm/secになるように調節し、該熱定着ロールの表面温度を段階的に変化させて、各表面温度において上記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。この時余白部分にトナー汚れが生じるか否かの観察をおこない、汚れが生じない温度領域を非オフセット

温度領域とした。また、非オフセット温度領域の最大値と最小値の差を非オフセット温度幅とした。

(2) 定着強度

前記熱定着ロールの設定温度を130°Cに設定し、前記未定着画像を有した転写紙のトナー像の定着をおこなった。そして、形成された定着画像に対して綿バッドによる摺擦を施し、下記式によって定着強度を算出し低エネルギー定着性の指標とした。なお、下記式における画像濃度はマクベス反射濃度計RD-914により測定した。

定着強度(%) = 摺擦後の定着画像の画像濃度 / 摺擦前の定着画像の画像濃度 × 100

上記のような試験によって得られた各実施例及び比較例の結果は、表1に示す通りであった。

【0027】

【表1】

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
樹脂N.O.	A	B	C	D	E	F	G	H	(1)	
	THF不溶分(%)	4.5	1.0	0	0	0	21.7	8.3	0	0
	THF 1×10 ⁶ 以上	2.6	7.5	2.5	2.9	3.5	4.6	2.6	0	0
	可溶分 1×10 ⁶ 以上	18.6	15.0	15.5	12.1	16.5	15.3	16.0	6.8	0
	の分子量 W ₁ : 1×10 ⁶ 未満	46.2	49.0	52.0	58.1	57.0	44.4	46.5	65.3	85.5
	W ₂ : 1×10 ⁶ 以上									
	1×10 ⁶ 未満	35.2	36.0	32.5	29.8	31.3	40.3	37.5	27.9	14.5
トナーリー	W ₁ /W ₂	1.31	1.36	1.60	1.95	1.82	1.10	1.24	2.34	5.89
	T _g (°C)	58	60	62	64	59	59	58	59	68
	溶融開始温度 (°C)	99	95	92	90	102	106	103	91	88
	軟化点 (°C)	135	128	123	118	133	149	139	105	102
	軟化点-溶融開始温度 (°C)	36	33	31	28	31	43	36	14	14
	非オフセット温度領域 (°C)	110	110	105	100	110	130	120	100	
		~	~	~	~	~	~	~	~	—
トナーリー	230	220	215	200	210	230	230	145		
	非オフセット温度幅 (°C)	120	110	110	100	100	100	110	45	—
	定着強度 (°C)	81	94	98	99	90	46	59	99	—

【0028】表1の結果より明らかにおり、本発明のトナー用ポリエステル樹脂を含有した電子写真用トナーは、非オフセット温度領域において低温側の定着温度が110°C以下であって、非オフセット温度幅も100°C以上と実用上十分な範囲を有しており、熱定着ロールの温度が130°Cという温度であっても定着強度が81%以上であり良好なものであった。これに対して、比較例1、2の電子写真用トナーは非オフセット温度領域において低温側の定着温度が120°C以上であって実施例と比較し高く、定着強度も59%以下と低いものであった。また、比較例3の電子写真用トナーは非オフセット温度幅が45°Cと実施例と比較し狭く、比較例4の電子写真用トナーは非オフセット領域が全く得られず130°Cの定着温度では低温オフセットが発生し全く定着することができなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、

溶融粘度の低い低分子量のポリエステル系樹脂に溶媒不溶分の少ない一定の高分子量分を持たせているためトナー化した場合オフセット現象を防止することができる。また、低分子量体を一定の範囲にコントロールするため、溶融開始温度の上昇が抑えられ、低温定着性を満足させることができる。また、中分子量体を一定の範囲にコントロールすることにより、定着後のトナー層の強度が向上するため、定着強度が向上し、両面コピーの汚れや、原稿自動送り装置における汚れの発生を防止することができる。従って、分子量の分布を低温定着性と耐オフセット性を同時に満足させる範囲にコントロールする製造方法をとることにより従来使用されていたスチレン系もしくはポリエステル系樹脂を用いたトナーでは達成できなかった低温定着性を得ることができる。よって、複写機あるいはプリンター等に適用した場合、消費電力が削減することができ、低ロール圧力化による機械コストの低減、複写速度の高速化等の効果を奏する。

